6890N/5975 inert GC/MSDを使用したUSEPA 8270半揮発性物質の高速分析

アプリケーション

環境

著者

Mike Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808

要旨

EPA Method 8270を用いる半揮発性物質の分析では、広い濃度範囲における酸、塩基、および中性物質の一斉分析にともなう問題が存在します。高い生産性が要求されるラボでは、最も活性の高い化合物に関しても直線性や感度を維持しながら迅速に測定を行う必要があります。
6890N/5975inert GC/MSD システムは、活性度を最小限に抑え、直線性を維持しつつ、高速分析の基準を満たすことを目的として設計されています。

はじめに

半揮発性物質の分析のためのUSEPA Method 8270は、酸、塩基、中性物質の混合物の一斉分析に使用されます。ほとんどのラボでは、70～100 の化合物を分析するのに要する時間は 25～40分です。ラボの生産性を高めるためには、この分析時間を短縮する必要があります。分析に必要なキャリブレーションの範囲は、それぞれのラボの作業指示書（SOW）によって 異なります。これまでは、20～160 ppm の範囲が使用されてきました。新しいガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）システムの感度の向上にともない、ラボでは最低検出限界（MDL）がより低くなる傾向にあり、キャリブレーション範囲の下限は 1 ng に近づきつつあります。

この 6890N/5975 inert GC/MSD（ガスクロマトグラフ/質量選択検出器）システムは、分析時間の短縮および最低検出限界の改善というニーズに応えることを目的として設計されました。信号のロス無しで、より速いスキャン速度が可能です。それにより、内径 0.18 mm といった小口径のカラムの使用が可能になり、狭いクロマトグラフピークでも十分な数のデータポイントを確保しながら分析時間を短縮することが可能になります。

不活性イオン源を使用すると、質量分析計の性能を維持しつつ、カラムに注入する物質の量を減らすことができます。したがって、注入量を 0.18 mmのカラムに適合させることが可能になります。不活性イオン源を使用した性能比較は、以前に刊行されています[1, 2 および 3]。

このアプリケーションでは、USEPA Method 8270 への Agilent 6890N/5975 inert GC/MSD システムの使用例を示します。内径の小さいカラムでの高速スキャンでは、Method 8270 の基準を満たしながら分析時間を15分まで短縮できます。

装置の操作パラメータ

装置の操作パラメータの推奨値は表1に示したとおりです。これらの値はスタート時の暫定的な推奨値であり、最適化することが必要な場合があります。

ライナーでの測定対象成分の滞留時間を最小限に抑え、活性化合物のロスを減らすために、パルスドスプリットレス注入を使用しました。パルスド注入を使用しない場合、カラム流速だけでは 900 µL のライナー容積を掃引するのにかなりの時間がかかります。

注入口ライナーは、Agilent P/N G1544-80700 が低い濃度の活性化合物に対して最も優れた性能を示しました。このライナーには、活性化合物を分解させるおそれのあるガラスウールを入れてありません。他のライナーを使用することも可能ですが、それらのライナーについては参照文献 1 を参照してください。

最終温度の320 °C付近を 25 °C/分で昇温するには、6890Nの240 V オーブンが必要でした。120 V オーブンではこれらの高温域を 20 °C/分の昇温で使用できますが分析時間が若干長くなります。

DB-5.625カラムは、左の表に示したサイズが最近発売されました。このカラムには 0.5 µLの注入量が適しています。このカラムでは優れた分離能が得られ、通常の40 °Cよりも高い55 °Cという初期温度を使用できます。初期温度を高く設定できることで冷却時間が 5 分以上短縮され、ラボの生産性が向上します。ベンゾ[b]フルオランテンとベンゾ[k]フルオランテンは、80 ppm およびそれ以下のキャリブレーション濃度におけるMethod 8270の分離能の要件を満たしました。

システムは、フェナントレン- d10に8.700分でリテンションタイムロックされています。GC/MSDシステムのリテンションタイムロック（RTL）についての基礎的な説明は、参考文献4を参照してください。環境ラボでRTLを使用する主な利点は、カラムを短くしたり交換したりしても、保持時間が一定に保たれることです。そのため、定量データベースと積分イベントタイムに変更を加える必要はありません。SIM分析の場合は、SIM グループの切り替え時間を変更する必要はありません。その他、数多くある RTLの利点は、www.agilent.com/chem から入手できるRTLに関するアプリケーションノートで詳細に検討されています。

前報 [1] では、ドローアウトレンズを標準の 3 mm に換えて 6 mm のものを使用し、広いキャリブレーション範囲にわたって直線性が向上したことを示しました。ここでは示していませんが、それと同じことがこの 5975 inert システムでも観察されており、その妥当性が実証されています。6 mmレンズはAgilentキットP/N G2860Aに含まれています。

5975 inertは、自動 DFTPP ターゲットチューニングによりチューニングしました。以前に公表した論考［3］では、サンプリングレートをデータ収集で使われた値と一致させる手順を詳しく説明しました。しかし、もうこのプロセスは必要ありません。5975 inertでは自動チューニング機能が大幅に向上しており、有効なチューニングパラメータはすべてのデータ収集サンプリングレートに対して保存されるようになっています。これらのパラメータは、メソッドのサンプリングレートに基づいて自動的に呼び出されて使用されます。

前報［1］で、デフォルトの35 µamp の代わりに25 µamp のイオン化電流を使うことにより、広い校正範囲で直線性が向上したことを示しました。イオン化電流の値は、チューニングウィザードで設定可能です。同じくチューニングウィザードで、質量 50 ターゲット = 0.7%と設定しました。

サンプリングレートはデフォルトの 2 から 1 に変更しましたが、十分な感度が保たれました。結果として、5.92 スキャン/秒が得られ、一般的な分析でピークあたり10 のデータポイントが含まれます。

表1.　ガスクロマトグラフと質量分析計条件

GC	Agilent Technologies 6890N		
注入口	EPCスプリット/スプリットレス		
モード	パルスドスプリットレス、注入量0.5 µL		
注入口温度	250 °C		
圧力	21.29 psi		
パルス圧	40.0 psi		
パルス時間	0.20 min		
パージ流量	30.0 mL/min		
パージ時間	0.75 min		
トータル流量	34.0 mL/min		
ガスセーバ	OFF		
ガスタイプ	ヘリウム		
注入口ライナー	Agilentダイレクト接続、二重テーパ、内径4 mm、P/N G1544-80700		
オーブン	240 V		
オーブン昇温	°C/min	次の温度（°C）	ホールド時間
初期温度		55	1.00
昇圧1	25	320	3.80
トータル分析時間	15.4 min		
平衡化時間	0.5 min		
オーブン最高温度	325 °C		
カラム	Agilent Technologies DB-5.625、P/N 121-5622		
長さ	20.0 m		
直径	0.18 mm		
膜厚	0.36 µm		
モード	流量一定 = 1.0 mL/分		
注入口	前面		
出口	MSD		
出口圧力	真空		
RTL	システムの保持時間はフェナントレン-d10 に 8.700 分でロック		
MSD	Agilent Technologies 5975 inert		
引き出しレンズ	6 mmの大口径引き出しレンズP/N G2589-20045		
溶媒遅延時間	1.90 min		
EM電圧	DFTPPチューニング電圧 - 153 V = 1282Vで分析		
低質量	35 amu		
高質量	500 amu		
しきい値	0		
サンプリング	1		
スキャン/秒	5.92		
四重極温度	180 °C		
イオン源温度	230 °C		
トランスファライン温度	280 °C		
イオン化電流	DFTPPチューニング @25 µamp		
校正標準試料	Accustandard（New Haven, CT, USA）の P/N M-8270-IS-WL 0.25X～10X により、77 の化合物を 10 の濃度で、6 つの内標準物質を 40ppm の濃度で含んで分析		

結果

5975 inert は、Method 8270 の DFTPP チューニング基準に 50 ppm と 5 ppm の両方で合格しました。

システムは、1、2、5、10、20、50、80、120、160、および 200ppm という 10 の濃度で校正されました。10ppm の濃度での TIC（全イオンクロマトグラム）が、図1 に示されています。それぞれの校正濃度には、77 の化合物および濃度 40 ppmの 6 つの ISTD（内標準物質）が含まれていました。

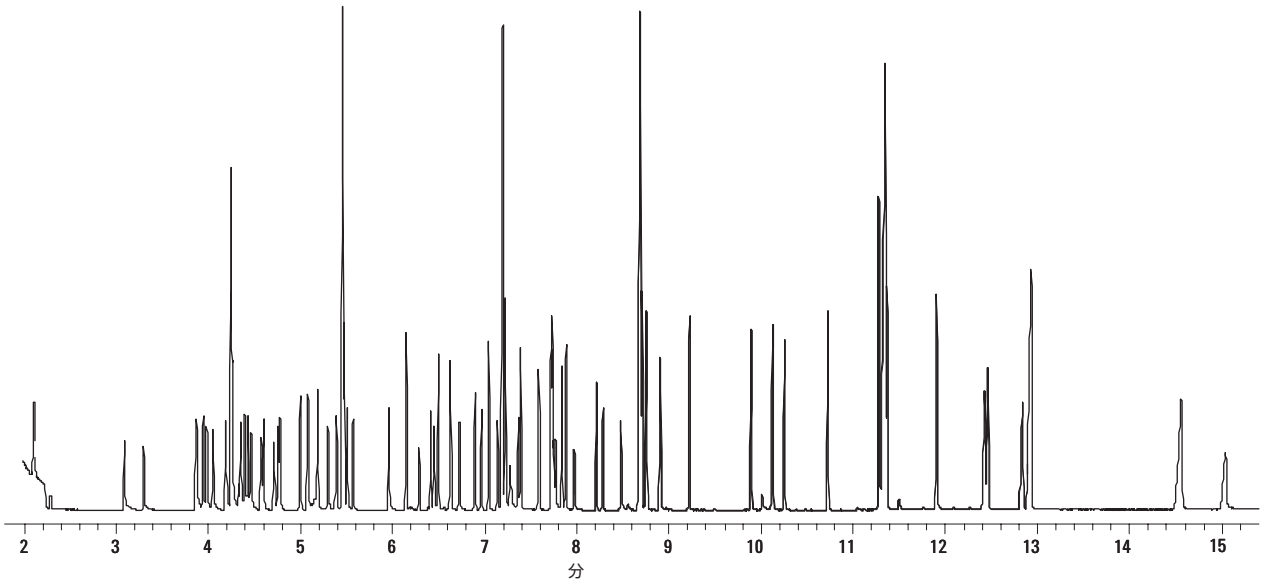

図1.　10 ppmの濃度での8270半揮発性物質のTIC。

相対レスポンスファクタ（RRF）が、各化合物に対して GC/MSD ケミステーションソフトウェアによって自動計算されました。直線性は、各化合物の校正範囲全体から得られた RRFの%RSD（パーセント相対標準偏差）を計算することによって求められました。これも、Excel と連携したケミステーションソフトウェアによって自動計算されます。

USEPA Method 8270D では、RRF と%RSD の基準が規定されています。最低システム性能は、4 つの活性化合物、SPCC（システム性能チェック化合物）によって求められ、平均 RRF によって計測されます。

表2 には、メソッド 8270D の SPCC 基準と、5975 inert のパフォーマンスが記載されています。5975 inert のデータは 8270D の基準を余裕で上回っており、校正範囲が最下限にあったことを考えると、非常に良い結果が出ています。特に 2,4-ジニトロフェノールの 0.156 という平均 RRF は、他のシステムでは達成が困難な数値です。このように機器性能に余裕があることによって、システムメンテナンスが必要になるまでに多くの試料を分析できることになります。

表2.　SPCC、平均RRFの比較

	8270 D 基準	1～200 ppm 5975 inert
N-ニトロソジ-n-プロピルアミン	0.050	1.270
ヘキサクロロシクロペンタジエン	0.050	0.243
2,4-ジニトロフェノール	0.050	0.156
4-ニトロフェノール	0.050	0.172

直線性は表3に示されています。 Method 8270D では、このグループの校正検査用化合物（CCC）は 30% という RSDの基準を満たす必要があると規定されています。%RSD は、それぞれの校正レベルで求められた RRF の全体から計算されます。CCC はすべて、1～200 ppm の校正範囲全体で基準に合格しています。この中でも、ペンタクロロフェノールは基準に合格することが特に難しい化合物です。77 の化合物すべてからとった%RSD の平均は 7% であり、メソッド基準の 15%よりもはるかに良い数値になっています。

表3.　CCCについて1～200 ppm範囲から求められたRRFの%RSD

	% RSD
フェノール	6
1.4-ジクロロベンゼン	3
2-ニトロフェノール	5
2,4-ジクロロフェノール	8
ヘキサクロロブタジエン	3
4-クロロ-3-メチルフェノール	9
246-トリクロロフェノール	16
アセナフチレン	6
ジフェニルアミン	5
ペンタクロロフェノール	25
フルオランテン	5
ベンゾピレン	3

ここで示されている優れたシステム直線性は、チューニング、大口径の引き出しレンズ、新開発のエレクトロニクスといった数多くの要因によって実現したものです。新開発のエレクトロニクスは、感度を最大化しながら、2^1 というスキャン速度を可能にしています。このシグナルノイズ比の向上は、ピークのより多いデータポイントと共に、より簡単で、より再現性のあるピーク波形解析を可能にしています。

結論

6890N/5975 inert は、USEPA Method 8270D の基準を満たす装置構成です。高速になったスキャン速度によって、内径 0.18 mm のカラムの使用が可能になっており、分析の高速化と冷却時間の短縮に役立っています。6890N/5975 inert では、77 の検体と 6 つの ISTD の分析を 15 分で完了することができます。また、USEPA Method 8270D のチューニング基準を日常分析で達成できます。SPCC のパフォーマンスと CCC の直線性は、これまでに使用されていたものよりも広い校正範囲で実現可能です。より高速な分析、より短い冷却時間、より簡単なピーク波形解析および幅広い校正範囲によって、生産性向上が見込まれます。

参照文献

1. M. Szelewski, B. Wilson, and P. Perkins, "Improvements in the Agilent 6890/5973 GC/MSD System for Use with USEPA Method 8270", Agilent Technologies, publication 5988-3072EN, www.agilent.com/chem.

2. M. Szelewski, "Fast Semivolatiles Analysis using the Agilent Technologies 6890/5973 inert GC/MSD", Agilent Tecnologies, publication 5989-0207EN, www.agilent.com/chem（日本語訳「6890/5973 inertGC/MSD を用いた半揮発性物質の高速分析」Agilent Technologies、Pub. No. 5989-0207JAJP、www.agilent.com/chem/jp）

3. M. Szelewski, "Fast USEPA 8270 Semivolatiles Analysis using the 6890/5973 inert GC/MSD with Performance Electronics ", Agilent Technologies, publication 5989-1510EN, www.agilent.com/chem（日本語訳「6890/5973 inert GC/MSD パフォーマンスエレクトロニクスを用いるUSEPA 8270半揮発性物質の高速分析」Agilent Technologies、Pub. No. 5989-1510JAJP、www.agilent.com/chem/jp）

4. K. Weiner, N. Mata and P. Wylie, "Retention Time Locking with the G1701BA MSD Productivity ChemStation" Agilent Technologies, publication 5968-3433E, www.agilent.com/chem.

さらに詳しくは...

弊社製品とサービスについてさらに詳しい情報をご希望のお客様は、弊社ウェブサイト（www.agilent.com/chem/jp）をぜひご覧ください。

www.agilent.com/chem

Agilentは、この文書に含まれる誤りあるいは本資料の提供、履行、使用に関連して生じた付随的または間接的な損害について責任を負いません。

ここに記載されている情報、内容および仕様は予告なしに変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2005

Printed in the USA
April 27, 2005
5989-2981JAJP

Agilent Technologies